

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106567

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

G04B 35/457

(21)Application number : 11-286984

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 07.10.1999

(72)Inventor : UNNO TSUNEHIRO

**(54) SUBSTRATE FOR FORMING TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM AND FORMATION METHOD OF THE SAME CONDUCTIVE FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transparent conductive film forming substrate which is capable of forming an ITO(indium tin oxide) film having a low resistivity even when main firing temperature is low and also to provide a formation method of the transparent conductive film.

**SOLUTION:** This method for forming a transparent conductive film 2 on a transparent substrate 1 comprises successively performing coating treatment for coating the surface of the transparent substrate 1 with an organic solution obtained by dissolving an organoindium compound and an organotin compound in an organic solvent, drying treatment for drying the coated transparent substrate 1 and firing treatment for firing the dried transparent substrate 1, wherein, by performing the firing treatment in an atmosphere such as nitrogen atmosphere, hydrogen atmosphere, argon atmosphere, atmosphere of a mixed gas of plural of them or oxygen atmosphere, and subsequently under vacuum, the resistivity of the ITO film 2 is reduced, and by performing such firing treatment in combination with UV irradiation, the resistivity of the ITO film 2 is further reduced.



(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許公開番号

特開2001-106567

(P2001-106567A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

サーチコード<sup>\*</sup>(参考)

C 0 4 B 35/467

C 0 4 B 35/00

R 4 G 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-286984

(22)出願日 平成11年10月7日(1999.10.7)

(71)出願人 000006120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72)発明者 海野 恒弘

茨城県上浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(74)代理人 100068021

弁理士 絹谷 信雄

Fターム(参考) 4G030 A434 A439 BA02 GA23 GA24

CA25 GA26

(54)【発明の名称】 透明導電膜形成基板及び形成方法

(57)【要約】

【課題】 本焼成温度が低くても抵抗率の低いITO膜を形成できる透明導電膜形成基板及び形成方法を提供する。

【解決手段】 透明基板1上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施すことにより透明導電膜2を形成する際の焼成処理において、窒素雰囲気、酸素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気又は酸素雰囲気中での焼成処理に続いて真空中での焼成処理を行うことにより、ITO膜2の抵抗率が低下し、紫外線照射の併用によりさらに抵抗率が低下する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施すことにより透明導電膜が形成された透明導電膜形成基板において、上記焼成処理が酸素雰囲気中で行われた後、真空中で行われたことを特徴とする透明導電膜形成基板。

【請求項2】 上記焼成処理中に上記透明基板上に紫外線が照射された請求項1に記載の透明導電膜形成基板。

【請求項3】 透明基板上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施すことにより透明導電膜が形成された透明導電膜形成基板において、上記焼成処理が酸素雰囲気、水素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行われた後真空中で行われたことを特徴とする透明導電膜形成基板。

【請求項4】 透明基板上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施して透明導電膜を形成する透明導電膜基板の形成方法において、上記焼成処理が酸素雰囲気中で行われた後、真空中、酸素雰囲気、水素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行うことを特徴とする透明導電膜形成基板の形成方法。

【請求項5】 上記酸素雰囲気中の酸素濃度が50%以上である請求項4に記載の透明導電膜形成基板の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜形成基板及び形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ITO(indium-tin-oxide、インジウムスズ酸化物)、SnO<sub>2</sub>及びZnO等からなる透明導電膜は、いろいろな用途に用いられている。特に液晶ディスプレイは、パーソナルコンピュータやテレビジョンのディスプレイとして用いられているが、この液晶用の透明電極としてITOが用いられている。

【0003】この液晶ディスプレイは今後更に市場が伸びて行くことが期待されているが、そのためには低価格が必要である。このため液晶ディスプレイの中でコストの高い部品である透明導電膜基板が安価に供給されることが期待されている。

【0004】液晶に用いられる透明電極としては、ITOが用いられているが、この膜はスパッタ法や蒸着法に

より形成されている。この形成装置が大型の真空装置であること、スパッタ用のターゲット材料が高価であることから価格が安くならない。

【0005】ここで、In及びSnの有機化合物の有機溶液を用いた塗布法は、安価な膜形成方法として期待されているが、形成温度の高いのが特徴である。

【0006】パソコンやテレビジョン等には大型の液晶ディスプレイ以外に、小型の液晶ディスプレイも広く用いられている。特に携帯電話用等に用いる場合には重量が軽いことが重要であり、薄い基板に膜を形成できることや、透明樹脂等の上に形成できることが要求されるようになっている。ガラス基板が薄い場合には高温で処理すると反り等の問題が生じやすいこと、透明樹脂等では高温にできないことが問題となる。

【0007】このため、低温で塗布法を用いて透明導電膜を形成できれば非常に有効な手段とすることができ

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、塗布法で透明導電膜を形成する方法は、ガラス等透明基板上にITO膜の形成材料を薄く塗布し、乾燥後焼成を行う。低温で焼成した場合、抵抗が低い膜を形成できない。また、抵抗を低くするために真空中の熱処理が用いられるが、低温で本焼成した基板を真空中で熱処理を行うと、抵抗は多少低くなるものの、透明性が著しく損なわれるという問題があった。

【0009】そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、本焼成温度が低くても抵抗率の低いITO膜を形成できる透明導電膜形成基板及び形成方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の透明導電膜形成基板は、透明基板上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施すことにより透明導電膜が形成された透明導電膜形成基板において、焼成処理が酸素雰囲気中で行われた後、真空中で行われたものである。

【0011】上記構成に加え本発明の透明導電膜形成基板は、焼成処理中に透明基板上に紫外線が照射されるのが好ましい。

【0012】本発明の透明導電膜形成基板は、透明基板上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施すことにより透明導電膜が形成された透明導電膜形成基板において、焼成処理が酸素雰囲気、水素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行われた後真空中で行われたもので

ある。

【0013】本発明の透明導電膜基板の形成方法は、透明基板上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施して透明導電膜を形成する透明導電膜基板の形成方法において、焼成処理が酸素雰囲気中で行われた後、真空中、窒素雰囲気、水素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行うものである。

【0014】上記構成に加え本発明の透明導電膜基板の形成方法は、酸素濃度が50%以上であるのが好ましい。

【0015】本発明によれば、ITO膜を形成する際の焼成処理において、窒素雰囲気、水素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気又は酸素雰囲気中での焼成処理に続いて真空中での焼成処理を行うことにより、ITO膜の抵抗率が低下し、紫外線照射の併用によりさらに抵抗率が低下する。また酸素雰囲気中の酸素濃度が50%以上の高濃度とすることにより透明度がより向上する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付図面に基づいて詳述する。

【0017】図1は本発明の透明導電膜形成基板の形成方法を用いた透明導電膜形成基板の一実施の形態を示す断面図である。

【0018】この透明導電膜形成基板は、透明基板1上にIn及びSnを有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布し、有機溶液が塗布された透明基板を乾燥させ、乾燥処理された透明基板を焼成して透明導電膜2を形成した基板であって、焼成処理が酸素雰囲気中で行われた後、真空中で行われたものである。

【0019】本発明の透明導電膜形成基板の形成方法は、透明基板1上にIn及びSnの有機化合物を有機溶媒で溶解した有機溶液を塗布する塗布処理、塗布処理された透明基板を乾燥する乾燥処理及び乾燥処理された透明基板を焼成する焼成処理を順次施す透明導電膜形成基板の形成方法であって、焼成処理が酸素雰囲気中で行われた後、真空中、窒素雰囲気、水素雰囲気、アルゴン雰囲気か、あるいはこれらの混合ガス雰囲気中で行うものである。

【0020】このようにして透明導電膜形成基板を構成したこと、本焼成温度が低くても抵抗率の低いITO膜を形成することができる。

【0021】

【実施例】図1に示すような透明導電膜形成基板を製作した。なお、具体的な数値を挙げて説明するが限定されるものではない。

【0022】構造は、厚さが0.2mmで10cm角の

ノンアルカリガラス基板1上に厚さ0.1μmのITO膜2が形成されたものである。

【0023】まず、ノンアルカリガラス基板1を洗浄し、表面に付着した異物や汚れを除去する。次にこのノンアルカリガラス基板1を乾燥した後、In及びSnの有機化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（ITO原料溶液）を均一に塗布する。Inに対するSnの組成比は5%である。この溶液を透明基板に塗布した後150℃で乾燥する。さらに酸素雰囲気中で300℃で1時間焼成を行う。これらの塗布処理、乾燥処理及び焼成処理を目的の膜厚が得られるまで複数回繰り返す。その後、透明導電膜基板を真空焼成装置（図示せず）内に入れ、真空排気した後300℃まで昇温して、1時間焼成を行う。

【0024】このような方法により形成したITO膜2の表面抵抗をバウ(van der Pauw)法で測定すると、150Ω/□であり、透明性も良好であった。これに対して、空気中での焼成では透明であるものの、抵抗率が測定不可で高かった。また、空気中で焼成後真空中でさらに焼成を行うと、抵抗値は数十kΩと低くなるものの、膜が黒化し透明性が損なわれた。

【0025】次に、ガラス基板を洗浄した後、ITO膜材料を塗布した後乾燥させた。その後、酸素中で膜を300℃で焼成したが、その際水銀ランプの紫外線を基板全体に照射した。焼成後次に基板を真空容器に入れ、紫外線照射しながら300℃で1時間焼成した。

【0026】この膜について表面抵抗を測定した。紫外線照射しなかった場合は150Ω/□であったが、酸素中焼成処理することにより、表面抵抗は80Ω/□まで低下した。さらに酸素中焼成処理と真空中処理中に紫外線を照射することにより、表面抵抗は50Ω/□まで低下した。また透明性は非常に良好であった。

【0027】ここで最速条件の根拠について述べる。

【0028】酸素中焼成処理における酸素濃度は重要である。空気中でも焼成温度が400℃以上であれば、十分な効果が得られる。また焼成温度を低くしようとするれば、酸素濃度を高くすると共に、熱処理時間を長くする必要がある。酸素濃度99%以上であれば、透明導電膜が得られる焼成温度を180℃まで下げることができる。

【0029】以上において本実施例はナトリウム等のイオンの少ない基板を用いたが、イオンが多い基板でも、まずその基板上にSiO<sub>2</sub>等の薄膜を形成した後、前述した方法と同様の方法でITO膜を形成してもよい。

【0030】また、基板として透明樹脂からなる基板を用いても同様の特性が得られることが確認できた。真空中の焼成処理において、ITO膜中の過剰酸素を奪い取ることドナー形成用酸素欠損を形成することが目的であるため、真空処理だけでなく窒素やアルゴン等の不

活性雰囲気ガスや水素雰囲気中でもある程度の効果が期待できる。

【0031】ところで、非常に薄い基板や樹脂等の耐熱性の低い基板を形成する際や、大型液晶ディスプレイ用の透明導電膜形成基板を形成する際においても本発明を用いれば低温で反りの少ない透明導電膜を形成できる。従って基板の選択範囲を大きく広げることができる。また、液晶ディスプレイだけでなく、有機ELやプラズマディスプレイ等他の表示デバイス用の透明導電膜として使用できる。

【0032】以上において本発明は、耐熱性が低い基板等の塗布法ではITO膜を形成できなかった基板にも安価な膜形成技術である塗布法により、低抵抗透明導電膜を形成できる。また、同じ導電膜を形成するのに低い温度で形成できるため、使用する基板の仕様範囲が広がる。さらに低温で形成できることは、焼成炉の温度を低くすることができるため、焼成炉として安価な装置を使用でき、温度の均一性が得やすく、装置内への透明形成

基板の搬入搬出が容易となる。さらにまた、温度を維持するための電気エネルギーが少なく済み、コスト低減に役立つと共に環境問題にも大きく寄与することができる。

【0033】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、次のような優れた効果を発揮する。

【0034】本焼成温度が低くても抵抗率の低いITO膜を形成できる透明導電膜形成基板及び形成方法の提供を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明導電膜形成基板の形成方法を適用した透明導電膜形成基板の一実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板（ノンアルカリガラス基板）
- 2 透明導電膜（ITO膜）

【図1】

